

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-237910

(43)Date of publication of application : 26.08.1992

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
B21F 19/00  
C01G 29/00  
C04B 35/00  
// H01B 12/04

(21)Application number : 03-019405

(22)Date of filing : 19.01.1991

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(72)Inventor : SATO KENICHI  
MUKAI HIDETO  
HIKATA TAKESHI  
KAMIYAMA MUNETSUGU  
SHIBUTA NOBUHIRO  
KATO TAKESHI

## (54) MANUFACTURE OF BISMUTH OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE ROD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a bismuth oxide superconducting wire having high critical current density.

CONSTITUTION: Powder of  $1\mu\text{m}$  or less in an average particle diameter, in which a superconductive phase mainly composed of the 2212 phase of Bi-Sr-Ca-Cu or (Bi,Pb)-Sy-Ca-Cu obtained by applying at least one time of calcination and pulverization to raw material powder and a non-superconductive phase are mixed, is prepared. After heat-treating the resultant powder at a high temperature, it is coated with a metal to produce a round wire by plastic working. Subsequently a tape-like or a flat square type wire is produced by plastic working. Next, a heat-treatment is applied under such a condition that a major super conductive phase, namely the 2212 phase, a phase-transforms so that the superconductive phase is composed of 2223 phase so as to grow its grains. Then, the generated 2223 phase is densified by plastic working or a pressing treatment, and heat-treated again so as to strongly bind the 2223 phase and finely disperse the non-superconductive phase.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3149441号

(P 3 1 4 9 4 4 1)

(45) 発行日 平成13年 3 月26日 (2001. 3. 26)

(24) 登録日 平成13年 1 月19日 (2001. 1. 19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F 1		
H01B 13/00	565	H01B 13/00	565	D
B21F 19/00	ZAA	B21F 19/00	ZAA	G
// H01B 12/04	ZAA	H01B 12/04	ZAA	

請求項の数4 (全4頁)

(21) 出願番号	特願平3-19405	(73) 特許権者	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年1月19日 (1991. 1. 19)	(72) 発明者	佐藤 謙一 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友 電気工業株式会社 大阪製作所内
(65) 公開番号	特開平4-237910	(72) 発明者	向井 英仁 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友 電気工業株式会社 大阪製作所内
(43) 公開日	平成4年8月26日 (1992. 8. 26)	(72) 発明者	日方 威 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友 電気工業株式会社 大阪製作所内
審査請求日	平成9年9月9日 (1997. 9. 9)	(74) 代理人	100064746 弁理士 深見 久郎 (外4名)
		審査官	青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料粉末に仮焼および粉砕を少なくとも1回与えて得られた、Bi-Sr-Ca-Cuまたは (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cuの2212相を主体とする超電導相と非超電導相とが混合された、平均粒径1  $\mu$ m以下の粉末を準備し、  
前記粉末を熱処理し、  
次いで、前記粉末を金属パイプに充填し、  
前記粉末が充填された金属パイプを塑性加工することにより、丸線を作製し、  
しかる後、前記丸線を塑性加工することにより、テープ状または平角状の線を作製し、  
その状態で、前記超電導相における前記2212相が相変態して2223相となる条件で熱処理し、粒成長させ、

2

しかる後、塑性加工または加圧処理により、前記2223相を高密度化し、  
さらに、熱処理により、前記2223相を強固に結合させるとともに、非超電導相を微細に分散させる、  
各ステップを備えることを特徴とする、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項2】 前記粉末を金属パイプに充填するステップの前の前記粉末を熱処理するステップにおいて、前記粉末は、脱ガスのため、大気中、減圧中または不活性ガス中で熱処理される、請求項1に記載のビスマス系酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項3】 前記テープ状または平角状の線を作製するステップにおいて、1回の塑性加工で、前記丸線の直径の20%以下の厚みのテープ状または平角状の線とされる、請求項1または2に記載のビスマス系酸化物超電

10

導線材の製造方法。

【請求項 4】 前記丸線を作製するステップと前記テープ状または平角状の線を作製するステップとの間に、複数の前記丸線を金属パイプに詰めて、多芯化するステップをさらに備える、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のビスマス系酸化物超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法に関するもので、特に、ビスマス系酸化物超電導線材の臨界電流密度を向上させるための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、より高い臨界温度を示す超電導材料として、セラミック系のもの、すなわち酸化物超電導材料が注目されている。

【0003】中でも、ビスマス系酸化物超電導材料は、110K 程度の高い臨界温度を有することから、実用化が期待されている。ビスマス系酸化物超電導体には、臨界温度が110K のものと、臨界温度が80K および1、200K のものがあることが知られている。また、特に110K 相の超電導体を製造しようとするとき、非超電導相が一部において現われることも知られている。

【0004】また、ビスマス系酸化物超電導体において、110K 相は、 $\text{Bi-Sr-Ca-Cu}$  または  $(\text{Bi}, \text{Pb})-\text{Sr-Ca-Cu}$  の 2223 組成を有し、80K 相は、同成分の 2212 組成を有していることが知られている。

【0005】他方、一般に、酸化物超電導線材は、金属パイプに酸化物原料粉末を充填し、押出し、伸線、圧延等の塑性加工を経て、線材化した後、熱処理することにより製造されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸化物超電導体を線材化して、酸化物超電導線材として、たとえば超電導マグネット、デバイス用配線、電力ケーブルなどに対して実用化するには、臨界温度だけでなく、臨界電流密度が重大な関心事である。すなわち、酸化物超電導線材が実用化されるためには、少なくとも  $1000 \text{ A/cm}^2$  を超える電流密度が得られなければならない。

【0007】しかも、酸化物超電導線材のように、超電導体が長尺化されたときには、このような電流密度は、超電導線材の長さ方向にわたって実質的に均一に得られなければならない。ビスマス系超電導体、特に Bi の一部を Pb で置換したビスマス系超電導体を用いることは、臨界温度を高める点において有力な手段であるが、このようなビスマス系超電導体の電流密度は、従来、せいぜい  $100 \sim 200 \text{ A/cm}^2$  のレベルであった。

【0008】しかしながら、実用的には、この 10 倍以

上の電流密度を得る必要があるとともに、そのような高い電流密度が長尺の超電導線材の長さ方向にわたって実質的に均一に得られることが必要である。

【0009】それゆえに、この発明の目的は、より高い臨界電流密度を示す、ビスマス系酸化物超電導線材を製造する方法を提供しようとすることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、上述した技術的課題を解決するため、次のようなステップを備えることを特徴としている。すなわち、

(1) 酸化物、炭酸塩などからなる原料粉末に仮焼および粉碎を少なくとも 1 回与えて得られた、 $\text{Bi-Sr-Ca-Cu}$  または  $(\text{Bi}, \text{Pb})-\text{Sr-Ca-Cu}$  の 2212 相を主体とする超電導相と非超電導相とが混合された、平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の粉末を準備するステップ、

(2) 前記粉末を熱処理するステップ、

(3) 次に、前記粉末を金属パイプに充填するステップ、

(4) 前記粉末が充填された金属パイプを塑性加工することにより、丸線を作製するステップ、

(5) しかる後、前記丸線を塑性加工することにより、テープ状または平角状の線を作製するステップ、

(6) その状態で、前記超電導相における前記 2212 相が相変態して 2223 相となる条件で熱処理し、粒成長させるステップ、

(7) しかる後、塑性加工または加圧処理により、前記 2223 相を高密度化するステップ、および

(8) さらに、熱処理により、前記 2223 相を強固に結合させるとともに、非超電導相を微細に分散させるステップ。

【0011】好ましくは、前記 (3) のステップの前の前記 (2) のステップにおいて、前記粉末は、脱ガスのため、大気中、減圧中または不活性ガス中で熱処理される。

【0012】また、好ましくは、前記 (5) のステップにおいて、1 回の塑性加工で、前記丸線の直径の 20% 以下の厚みのテープ状または平角状の線とされる。

【0013】また、前記 (4) のステップと前記 (5) のステップとの間に、複数の前記丸線を金属パイプに詰めて、多芯化するステップをさらに備えていてもよい。

【0014】

【発明の作用および効果】この発明によれば、得られたビスマス系酸化物超電導線材の超電導体部分において、2223 相の一部に非超電導相を微細に分散させることができる。したがって、電流が流れる経路は、非超電導相に妨げられることなしにつながり、高い臨界電流密度を示すビスマス系酸化物超電導線材が得られる。また、非超電導相に妨げられることなしに超電導相が生成されるため、線材の長さ方向にわたって実質的に均一な臨界

電流密度を持つビスマス系酸化物超電導線材が得られる。

【0015】したがって、この発明によれば、長さ方向にわたって実質的に均一で、かつ高い臨界電流密度を有するビスマス系酸化物超電導線材が得られ、それゆえに、このような超電導線材を、ケーブルやマグネットなどに問題なく応用することが可能になる。

【0016】この発明において、上述したように高い臨界電流密度が得られるのは、前記(1)のステップにおいて、粉末を平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下とすること、前記

(3)のステップの後で、前記(4)、(5)および(7)の各ステップによって複数回の塑性加工(または加圧処理)が行なわれるとともに、前記(6)および(8)の各ステップによって複数回の熱処理が行なわれることが特に作用している。

【0017】前記(3)のステップの前の前記(2)のステップにおいて、粉末に熱処理を施し、脱ガス処理を行なうと、2223相の粒界の結合性が改良されるとともに、超電導線材のふくらみを防止できるため、超電導線材の内部にある超電導体部分にクラック等が発生することが防止される。それゆえに、超電導線材における臨界電流密度を低下させる要因を除去することができる。

【0018】また、前記(5)のステップにおいて、1回の塑性加工で、前記丸線の直径の20%以下の厚みのテープ状または平角状の線とするような強度な塑性加工を施すと、金属パイプに充填された粉末の幅方向への流動がより助長される。このような幅方向への流動は、長さ方向への流動に比べて、上下のロール等により一層拘束されつつ生じるため、粉末は、より高密度となり、応じて、より高い臨界電流密度を与えるのに寄与する。

【0019】また、前記(4)のステップと前記(5)のステップとの間に、複数の前記丸線を金属パイプに詰めて、多芯化するステップをさらに備えていると、得られたビスマス系酸化物超電導線材において、超電導体が断面上で複数箇所に分布されることになる。このようにすれば、所定の臨界電流密度を与えるため、複数の超電導体によって分担させることができ、個々の超電導体の厚みを小さくすることができる。したがって、ビスマス系酸化物超電導線材の臨界電流密度の歪特性を向上させることができる。

#### 【0020】

##### 【実施例】実施例1

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.83:0.42:1.99:2.02:3.03$ の組成になるように配合し、 $700^\circ\text{C}$ で8時間、次いで $800^\circ\text{C}$ で10時間、さらに $8\text{Torr}$ の減圧雰囲気において $760^\circ\text{C}$ で8時間の各熱処理と、各熱処理後の粉碎とを繰返した。この粉末に対して、さらに、 $860^\circ\text{C}$ で5時間の熱処理を施した。このようにして、粉末としては、221

2相および非超電導相の中に2223相が20%程度含有したものを得た。この粉末を、さらに、湿式ボールミルにより粉碎し、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の粉末を得た。この粉末を、 $8\text{Torr}$ の減圧雰囲気において、 $700^\circ\text{C}$ で40分間、脱ガス処理した。

【0021】次いで、この粉末を、外径 $12\text{mm}$ 、内径 $8\text{mm}$ の銀パイプに充填し、外径 $1\text{mm}$ になるまで伸線加工を施し、次いで、1回の圧延加工により、厚み $0.18\text{mm}$ になるまで加工し、テープ状の線を作製した。

10 【0022】その後、この線を、大気中において、 $845^\circ\text{C}$ で150時間、熱処理した。さらに、この線を、圧延加工により、厚み $0.15\text{mm}$ になるまで加工し、次いで、大気中において、 $840^\circ\text{C}$ で150時間の熱処理を施した。

【0023】得られた線材の特性は、液体窒素温度において、 $60000\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度を持ち、高い臨界電流密度が得られることがわかった。

20 【0024】この線材の超電導体部分を調べたところ、1回目の熱処理により、2212相が2223相に相変態するとともに、この2223相は、 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の厚みならびに数十 $\mu\text{m}$ の幅および長さ粒成長し、それらが、 $0.18\text{mm}$ から $0.15\text{mm}$ への圧延加工により、高密度化し、2回目の熱処理により、強固に粒結合していることが判明した。

【0025】また、得られた線材の超電導体部分には、非超電導相、すなわち、主として $\text{Ca}_2\text{PbO}_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ 、および $\text{Ca-Sr-Cu-O}$ (35化合物)が、断面積比で8%存在し、幅 $2\mu\text{m}$ 以下に微細に分散していた。

30 【0026】実施例2

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.76:0.47:1.96:2.14:2.98$ の組成になるように配合し、 $710^\circ\text{C}$ で10時間、次いで $820^\circ\text{C}$ で12時間、さらに $3\text{Torr}$ の減圧雰囲気において $750^\circ\text{C}$ で10時間の各熱処理と各熱処理後の粉碎とを繰返した。この粉末に対して、さらに、 $860^\circ\text{C}$ で8時間の熱処理を施した。このようにして、粉末としては、2212相および非超電導相の中に2223相が22%程度含有されたものを得た。この粉末を、さらに、乾式ボールミルにより粉碎し、平均粒径が $0.9\mu\text{m}$ の粉末を得た。

【0027】この粉末を窒素気流中において、 $800^\circ\text{C}$ で4時間、脱ガス処理した。次いで、この粉末を、外径 $6\text{mm}$ 、内径 $4\text{mm}$ の銀パイプに充填し、外径 $1\text{mm}$ になるまで伸線加工を施し、次いで、1回で厚み $0.17\text{mm}$ になるまで圧延加工を施した。

50 【0028】その後、酸素:窒素=1:4の気流中において、 $845^\circ\text{C}$ で100時間の熱処理を施し、次いで、厚み $0.147\text{mm}$ になるまで圧延加工を施した。次い

で、大気中において840℃で100時間の熱処理を施した。

【0029】得られた線材の特性は、液体窒素温度において、63000A/cm<sup>2</sup>の臨界電流密度を持ち、高い臨界電流密度が得られることがわかった。

#### 【0030】実施例3

実施例1において用意した粉末を、外径12mm、内径10mmの銀パイプに充填し、外径1.8mmになるまで伸線加工し、これら36本を、外径16.5mm、内径13.5mmの銀パイプに詰めて、外径1.8mmに

なるまで伸線加工した。

【0031】この線を、1回の圧延加工により、厚み0.24mmになるまで加工し、次いで、大気中において、845℃で50時間、熱処理した。

【0032】このテープ状の線を、さらに、厚み0.2mmになるまで圧延加工し、次いで、840℃で50時間、熱処理した。

【0033】得られた線材の、液体窒素温度における臨界電流密度は、24000A/cm<sup>2</sup>であり、高い臨界電流密度が得られることがわかった。

#### フロントページの続き

(72)発明者 上山 宗譜  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友  
電気工業株式会社 大阪製作所内  
(72)発明者 洪田 信広  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友  
電気工業株式会社 大阪製作所内

(72)発明者 加藤 武志  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友  
電気工業株式会社 大阪製作所内

(56)参考文献 特開 平3-214516(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01B 13/00 565

JICSTファイル(JOIS)